

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-263783

(43)公開日 平成9年(1997)10月7日

(51) Int.Cl.⁶
C 10 M 169/04
// (C 10 M 169/04
101:02
105:02
105:32

識別記号

庁内整理番号

F I
C 10 M 169/04

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全10頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平8-97590

(22)出願日 平成8年(1996)3月27日

(71)出願人 000004444
日本石油株式会社
東京都港区西新橋1丁目3番12号
(72)発明者 松山 陽子
横浜市中区千鳥町8番地 日本石油株式会
社中央技術研究所内
(72)発明者 五十嵐 仁一
横浜市中区千鳥町8番地 日本石油株式会
社中央技術研究所内
(72)発明者 鹿谷 裕
横浜市中区千鳥町8番地 日本石油株式会
社中央技術研究所内
(74)代理人 弁理士 岡澤 英世 (外1名)
最終頁に続く

(54)【発明の名称】潤滑油組成物

(57)【要約】

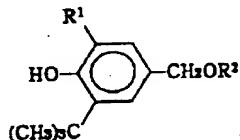
【課題】D B P Cを配合した潤滑油組成物に優るとも劣らない酸化防止性及びスラッジ生成防止性を備え、高温条件下に長時間使用してもその性能が劣化することのない潤滑油組成物の提供。

【解決手段】潤滑油基油に少量の2-tert-ブチル-4-アルキルオキシメチル-6-アルキルフェノールを配合してなる潤滑油組成物。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 [I] 潤滑油基油 100重量部に対し
て、 [II] 下記の一般式 (1) で表される 2-tert
-ブチル-4-アルキルオキシメチル-6-アルキルフ*



[式中、 R¹ は炭素数 1~4 のアルキル基を示し、 R² は炭素数 1~24 の アルキル基またはアルケニル基を示す。]

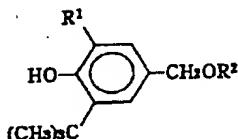
【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は潤滑油基油と少量のフェノール系化合物を含有し、酸化安定性およびスラッジ生成防止性に優れた潤滑油組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 潤滑油の酸化防止剤として、 2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール (DBPC) が優れた性能を有していることは従来から知られており、この酸化防止剤はいろいろな潤滑油に、特にターピン油に多用されている。しかしながら、 DBPC を配合した潤滑油は、例えば、ターピン油のように高温条件下で長時間使用された場合、 DBPC の飛散または蒸発によって潤滑油中の濃度が低下するため、酸化防止性を長時間維持できないという問題があった。 DBPC とは別の潤滑油用安定剤としては、特開昭60-156644号公報に記載された立体障害ヒドロキシフェニルカルボン酸エステルがある。この特許公報の記載によれば、立体障害エステルは、合成有機ボリマー、動植物油、炭化水素、潤滑油などの安定剤として有用であるとされ、当該エステルの一例として (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) ※



[式中、 R¹ は炭素数 1~4 のアルキル基を示し、 R² は炭素数 1~24 の アルキル基またはアルケニル基を示す。]

【0005】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の内容をより詳細に説明する。本発明の [I] 成分である潤滑油基油は、特に限定されるものではなく、潤滑油の基油として通常使用されているものであれば鉱油系、合成系を問わず使用できる。鉱油系潤滑油基油としては、例えば、原油を常

* エノール 0.1~5 重量部を配合してなる潤滑油組成物。

【化1】

(1)

※プロピオン酸エステルが挙げられている。(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸エステルは、 DBPC に比較して使用中の飛散・蒸発が少ない点で優れているものの、それ自体の酸化防止能が DBPC より劣り、 DBPC の代替品としては満足できないものであった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的の一つは、上記したような従来の酸化防止剤を配合した潤滑油組成物に指摘される各種の問題点を解消することにある。本発明のもう一つの目的は、 DBPC に比較して優るとも劣らない性能を備えた新しい潤滑油用酸化防止剤を提供すると共に、その酸化防止剤を潤滑油基油に配合することで得られるところの、酸化防止性及びスラッジ生成防止性に優れ、高温条件下に長時間使用してもその性能が劣化することのない潤滑油組成物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明の潤滑油組成物は、 [I] 潤滑油基油 100 重量部に対して、 [II] 下記の一般式 (1) で表される 2-tert-ブチル-4-アルキルオキシメチル-6-アルキルフェノール 0.1~5 重量部を配合してなることを特徴とする。

【化2】

(1)

圧蒸留および減圧蒸留して得られた潤滑油留分を、溶剤脱れき、溶剤抽出、水素化分解、溶剤脱ろう、接触脱ろう、水素化精製、硫酸洗浄、白土処理等の精製処理を単独又は二つ以上組み合わせて精製したパラフィン系、ナフテン系などの油が使用できる。合成系潤滑油基油としては、例えば、ポリα-オレフィン (ポリブテン、 1-オクテンオリゴマー、 1-デセンオリゴマーなど) 、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン、ジエステル (ジトリデシルグルタレート、ジ-2-エチルヘキシルアジ

ペート、ジイソデシルアジペート、ジトリデシルアジペート、ジーエチルヘキシルセバケートなど)、ポリエステル(トリメリット酸エステルなど)、ポリオールエステル(トリメチロールプロパンカブリレート、トリメチロールプロパンペラルゴネット、ペンタエリスリトール-2-エチルヘキサノエート、ペンタエリスリトルペラルゴネットなど)、ポリオキシアルキレングリコール、ジアルキルジフェニルエーテル、ポリフェニルエーテルなどが使用できる。なお、これらの基油は単独でも、2種以上任意の割合で組み合わせて使用してもよい。本発明において使用する潤滑油基油は、その粘度に格別な制限はないが、一般には、動粘度(40°Cにおける動粘度を言う。以下同じ)が1~1000mm²/sのものが好ましく、5~800mm²/sのものがより好ましい。しかし、本発明の[II]成分である2-tert-ブチル-4-アルキルオキシメチル-6-アルキルフェノールとの組み合わせて得られる潤滑油組成物が、優れた酸化防止性およびスラッジ生成防止性を発揮する点で、本発明の潤滑油基油は、以下に示す(I-1)~(I-3)成分から選ばれる1種または2種以上の油であることが好ましい。

(I-1) 動粘度が5~200mm²/sであり、かつ全芳香族含有量が15質量%以下の鉛油。

(I-2) 炭素数2~16のオレフィンの重合体またはその水素化物であって、数平均分子量が250~400の範囲にあるもの。

(I-3) 炭素数1~40のアルキル基を1~4個有し、かつそのアルキル基の合計炭素数が6~40であるアルキルベンゼン。

上記(I-1)成分の動粘度の下限値は5mm²/s、好ましくは10mm²/sであり、上限値は200mm²/s、好ましくは100mm²/sである。(I-1)成分の動粘度が5mm²/s未満の場合は、油膜形成が十分でないため潤滑性に劣るおそれがあり、また高温条件下での基油の蒸発損失が大きくなる可能性がある。一方、(I-1)成分の動粘度が200mm²/sを超える場合は、流体抵抗が大きくなるため潤滑箇所での摩擦抵抗が大きくなる可能性がある。(I-1)成分はまた、その全芳香族含有量の上限値が15質量%、好ましくは10質量%、より好ましくは7質量%であることが重要である。全芳香族含有量が15質量%を超える場合は、(I-1)成分と[II]成分との相乗効果があまり得られず、優れた酸化防止性およびスラッジ生成防止性が発揮されない可能性がある。(I-1)成分の全芳香族含有量の下限値は特に限定されるものではないが、全芳香族含有量が0質量%以上2質量%未満の場合は、潤滑油組成物の使用中に発生するスラッジの溶解性に劣る傾向があるため、全芳香族含有量は2質量%以上であることが好ましい。なお、本発明でいう全芳香族含有量とは、ASTM D 2549に規定される“Standard Test Method for Separatio

n of Representative Aromatics and Nonaromatics Fractions of High-Boiling Oils by Elution Chromatography”に準拠して測定した芳香族留分(aromatics fraction)含有量を意味しており、通常、この芳香族留分には、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン、アントラセン、フェナントレン、およびこれらのアルキル化物、四環以上のベンゼン環が縮合した化合物、またはピリジン類、キノリン類、フェノール類、ナフトール類などのヘテロ芳香族を有する化合物などが含まれる。(I-1)成分は公知の任意の方法で製造することができる。例えば、①パラフィン基系原油および/または混合基系原油の常圧蒸留による留出油；②パラフィン基系原油および/または混合基系原油の常圧蒸留残渣油の減圧蒸留留出油(WVGO)；③①および/または②のマイルドハイドロクラッキング(MHC)処理油(HIX)；④①~③の中から選ばれる2種以上の油の混合油；⑤①、②、③または④の脱れき油(DAO)；⑥⑤のマイルドハイドロクラッキング(MHC)処理油；⑦①~⑥の中から選ばれる2種以上の油の混合油などを原料油とし、この原料油をそのまま、またはこの原料油から回収された潤滑油留分を、通常の精製方法によって精製し、潤滑油留分を回収することによって得ることができる。ここでいう精製方法は特に制限されるものでなく、潤滑油基油製造の際に用いられる精製方法を任意に採用することができる。通常の精製方法としては、例えば、(1)水素化分解、水素化仕上げなどの水素化精製、(2)フルフラール溶剤抽出などの溶剤精製、(3)溶剤脱ろうや接触脱ろうなどの脱ろう、(4)酸性白土や活性白土などによる白土精製、(5)硫酸洗浄、苛性ソーダ洗浄などの薬品(酸またはアルカリ)精製などが挙げられる。本発明ではこれらの1つまたは2つ以上を任意の組み合わせおよび任意の順序で採用することができる。念のため付言すれば、上に例示した方法で得られる鉛油はもちろん、それ以外の方法で得られた鉛油であっても、それ自体またはその任意混合物の40°Cにおける動粘度が5~200mm²/sであり、かつ全芳香族含有量が15質量%以下ある限り、その鉛油またはその任意混合物は、いずれも本発明の(I-1)成分として使用可能である。本発明の潤滑油組成物における基油を鉛油だけで構成させる場合は、[II]成分との相乗効果が優れている点で、上記①~⑥から選ばれる原料油をそのまま、またはこの原料油から回収された潤滑油留分を、水素化分解し、当該生成物をそのまま、もしくはこれから潤滑油留分を回収し、次に溶剤脱ろうや接触脱ろうなどの脱ろう処理を行い、その後、溶剤精製処理するか、または、溶剤精製処理した後、溶剤脱ろうや接触脱ろうなどの脱ろう処理を行って製造される(I-1)成分を、基油全量基準で好ましくは50質量%以上、より好ましくは70質量%以上、特に好ましくは80質量%以上使用することが望ましい。なお、ここでいう水素化分解の条件は任意である

が、通常は水素化分解触媒の存在下、全圧力6~25MPa、温度350~500°C、LHSV0.1~2.0hr⁻¹などの反応条件で、分解率40質量%以上になるように水素化分解条件が採用される。水素化分解触媒には任意のものが使用できるが、通常は例えば、モリブデン、クロム、タンゲステン、バナジウム、白金、ニッケル、銅、鉄、コバルト、これらの酸化物および/または硫化物、もしくはこれらの混合物などが使用される。これらの触媒はそのまま用いても良く、またシリカーアルミナ、活性アルミナ、ゼオライトなどの担体に担持された形で用いても良い。

【0006】上記(I-2)成分を構成するオレフィンは、炭素数2~16、好ましくは炭素数2~12のオレフィンであり、そのオレフィンは二重結合が末端にあるいわゆるα-オレフィンであっても、またその二重結合が内部にあるいわゆる内部オレフィンであっても差し支えない。また直鎖状オレフィンであっても、分枝状オレフィンであっても良い。このようなオレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブテン、直鎖状または分枝状のペンテン(α-オレフィン、内部オレフィンを含む)、直鎖状または分枝状のヘキセン(α-オレフィン、内部オレフィンを含む)、直鎖状または分枝状のヘプテン(α-オレフィン、内部オレフィンを含む)、直鎖状または分枝状のオクテン(α-オレフィン、内部オレフィンを含む)、直鎖状または分枝状のノネン(α-オレフィン、内部オレフィンを含む)、直鎖状または分枝状のデセン(α-オレフィン、内部オレフィンを含む)、直鎖状または分枝状のウンデセン(α-オレフィン、内部オレフィンを含む)、直鎖状または分枝状のドデセン(α-オレフィン、内部オレフィンを含む)、直鎖状または分枝状のトリデセン(α-オレフィン、内部オレフィンを含む)、直鎖状または分枝状のテトラデセン(α-オレフィン、内部オレフィンを含む)、直鎖状または分枝状のペンタデセン(α-オレフィン、内部オレフィンを含む)、直鎖状または分枝状のヘキサデセン(α-オレフィン、内部オレフィンを含む)、およびこれらの混合物などが挙げられるが、特にエチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセンおよびこれらの混合物などが好ましく用いられる。本発明の(I-2)成分は、上記したオレフィンの重合体またはその水素化物からなるが、ここでいう重合体には、1種のオレフィンの単独重合体だけでなく、2種以上のオレフィンのランダム共重合体、交互共重合体、ブロック共重合体などの共重合体が含まれる。オレフィンの単独重合体または共重合体は、通常、二重結合を含有するものであるが、本発明の(I-2)成分としては、熱・酸化安定性に優れる点から、その二重結合を水素化した単独重合体または共重合体を用いるのが好ましい。(I-2)成分であるオレフィン重

合体の製造方法は任意であり、何ら限定されるものでないが、一般に、無触媒による熱反応により、また過酸化ベンゾイルなどの有機過酸化物触媒；塩化アルミニウム、塩化アルミニウム-多価アルコール系、塩化アルミニウム-四塩化チタン系、塩化アルミニウム-アルキル錫ハライド系、フッ化ホウ素などのフリーデルクラフト型触媒；有機塩化アルミニウム-四塩化チタン系、有機アルミニウム-四塩化チタン系などのチーグラー型触媒；アルミニオキサンジルコノセン系やイオン性化合物ジルコノセン系などのメタロセン型触媒；塩化アルミニウム-塩基系やフッ化ホウ素-塩基系などのルイス酸コンプレックス型触媒などの公知の触媒系を用いて、上記のオレフィンを単独重合または共重合させることによって得られる。オレフィン重合体の水素化物を得る方法も任意であり、例えば、オレフィン重合体を公知の水素化触媒の存在下で水素で水素化し、オレフィン重合体中に存在する二重結合を飽和化することによって得られる。また、触媒によってはオレフィンの重合と得られた重合体の水素化という二段階の工程を経ることなく、一段階でオレフィンの重合と重合体中に存在する二重結合の水素化を行えるものもある。本発明の(I-2)成分としては、熱・酸化安定性、粘度-温度特性、低温流動性に優れる点から、エチレン-プロピレン共重合体、ポリブテン(ナフサ熱分解の際に副生するブタン-ブテン(1-ブテン、2-ブテンおよびイソブテンの混合物)留分の重合によって得られる共重合体)、1-オクテンオリゴマー、1-デセンオリゴマー、1-ドデセンオリゴマーやこれらの水素化物、ならびにこれらの混合物などがより好ましく用いられ、エチレン-プロピレン共重合体水素化物、ポリブテン水素化物、1-オクテンオリゴマー水素化物、1-デセンオリゴマー水素化物、1-ドデセンオリゴマー水素化物、およびこれらの混合物が特に好ましく用いられる。なお、現在、潤滑油基油用として市販されているエチレン-プロピレン共重合体、ポリブテンおよびポリ-α-オレフィンなどの合成油は、通常、その二重結合が既に水素化されているものであり、本発明においてはこれら市販品も好ましく用いることができる。(I-2)成分の数平均分子量の下限値は250、好ましくは350であり、上限値は4000、40好ましくは3000、さらに好ましくは1500である。数平均分子量が250未満の場合には、油膜形成が十分でないため潤滑性に劣るおそれがあり、また高温条件下での基油の蒸発損失が大きくなる可能性がある。一方、数平均分子量が4000を超える場合は、流体抵抗が大きくなるため、潤滑箇所での摩擦抵抗が大きくなるため可能性がある。(I-2)成分であるオレフィン重合体またはその水素化物の粘度は特に限定されないが、好ましい動粘度は5~200mm²/s、さらに好ましくは10~100mm²/sである。

50 【0007】本発明の(I-3)成分は炭素数1~40

のアルキル基を1～4個有し、かつそのアルキル基の合計炭素数が6～40であるアルキルベンゼンであるが、熱・酸化安定性に優れる点や入手可能性の点から、炭素数1～40のアルキル基を1～4個有し、かつそのアルキル基の合計炭素数が12～40であるアルキルベンゼンであることが好ましく、炭素数1～30のアルキル基を1～4個有し、かつアルキル基の合計炭素数が15～30であるアルキルベンゼンであることがより好ましい。アルキル基の合計炭素数が6未満であるアルキルベンゼンを使用した場合は、潤滑形成が十分でないため潤滑性に劣るおそれがあり、また高温条件下での基油の蒸発損失が大きくなる可能性がある。一方、アルキル基の合計炭素数が40を超えるアルキルベンゼンを使用した場合は、流体抵抗が大きくなるため、潤滑箇所での摩擦抵抗が大きくなる可能性がある。(I-3)成分に関する炭素数1～40のアルキル基は、直鎖状であっても分枝状であっても差し支えなく、そうしたアルキル基の具体例を示せば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、直鎖または分枝のブチル基、直鎖または分枝のペンチル基、直鎖または分枝のヘキシル基、直鎖または分枝のヘプチル基、直鎖または分枝のオクチル基、直鎖または分枝のノニル基、直鎖または分枝のデシル基、直鎖または分枝のトリデシル基、直鎖または分枝のテトラデシル基、直鎖または分枝のペントデシル基、直鎖または分枝のヘptaデシル基、直鎖または分枝のオクタデシル基、直鎖または分枝のイコシル基、直鎖または分枝のヘンイコシル基、直鎖または分枝のドコシル基、直鎖または分枝のトリコシル基、直鎖または分枝のテトラコシル基、直鎖または分枝のペントコシル基、直鎖または分枝のヘキサコシル基、直鎖または分枝のヘptaコシル基、直鎖または分枝のオクタコシル基、直鎖または分枝のノナコシル基、直鎖または分枝のトリアコンチル基、直鎖または分枝のヘントリアコンチル基、直鎖または分枝のドトリアコンチル基、直鎖または分枝のテトラトリアコンチル基、直鎖または分枝のペントトリアコンチル基、直鎖または分枝のヘキサトリアコンチル基、直鎖または分枝のオクタトリアコンチル基、直鎖または分枝のノナトリアコンチル基、直鎖または分枝のテトラコンチル基などが挙げられる。アルキルベンゼンのアルキル基は直鎖状であっても、分枝状であっても良いが、粘度-温度特性や低温流动性の点から分枝状アルキル基であることが好ましく、特に入手可能性の点から、プロピレン、ブテン、イソブチレンなどのオレフィンのオリゴマーから誘導される分枝状アルキル基であることがより好ましい。また、アルキルベンゼン

ンのアルキル基の個数は、1～4個の範囲で選択できるが、熱・酸化安定性と入手可能性の点から1個または2個のアルキル基を有するアルキルベンゼン、すなわち、モノアルキルベンゼン、ジアルキルベンゼンまたはこれらの混合物が(I-3)成分として最も好ましい。断るまでもないが、本発明の(I-3)成分であるアルキルベンゼンは、炭素数1～40のアルキル基を1～4個有し、かつアルキル基の合計炭素数が6～40である限り、単一構造のアルキルベンゼンであっても、構造の異なるアルキルベンゼンの混合物であっても差し支えない。(I-3)成分の粘度は特に限定されないが、好ましい動粘度は5～200mm²/s、さらに好ましくは10～100mm²/sである。本発明の(I-3)成分の製造方法は任意であり、何ら限定されるものでないが、一般には以下に示す合成法によって製造できる。原料となる芳香族化合物としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メチルエチルベンゼン、ジエチルベンゼン、およびこれらの混合物などが用いられる。またアルキル化剤としては、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン、イソブチレンなどの低級モノオレフイン、好ましくはプロピレンの重合によって得られる炭素数6～40の直鎖または分枝のオレフィン；ワックス、重質油、石油留分、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの熱分解によって得られる炭素数6～40の直鎖または分枝状のオレフィン；灯油、軽油などの石油留分からn-パラフィンを分離し、これを触媒によりオレフィン化することによって得られる炭素数6～40の直鎖状オレフィン；およびこれらの混合物などが使用できる。アルキル化の際のアルキル化触媒としては、塩化アルミニウム、塩化亜鉛などのフリーデルクラフツ型触媒；硫酸、リン酸、ケイタングステン酸、フッ化水素酸、活性白土などの酸性触媒；など、公知の触媒が用いられる。

【0008】本発明の潤滑油組成物において、[I]成分として上記の(I-2)成分および/または(I-3)成分を使用する場合には、本発明の潤滑油組成物の使用箇所に使用されているゴムシール材などの部材の膨潤性を改善する目的で、動粘度が5～200mm²/s、好ましくは10～100mm²/sである鉱油系基油、エステル系基油、エーテル系基油、およびこれらの混合物を、

[I]成分である基油全量基準で40質量%以下、好ましくは30質量%以下、より好ましくは20質量%以下の量で含有させることができる。(I-2)成分および/または(I-3)成分と併用される鉱油系基油は、その全芳香族含有量に限定ではなく、パラフィン基原油や混合基原油を常圧蒸留および減圧蒸留して得られる潤滑油留分を、水素化精製、溶剤精製、脱ろう、白土精製、薬品(酸またはアルカリ)精製などの精製処理を単独で、または同一もしくは同種の精製方法を含む2以上の任意の精製方法を任意の順序で組み合わせて精製した、任意

の全芳香族含有量を有するパラフィン系、ナフテン系などの鉱油系基油を用いることができる。しかしながら、鉱油系基油を用いる場合には、特に [II] 成分である 2-tert-ブチル-4-アルキルオキシメチル-6-アルキルフェノールとの相乗効果に優れるという点で、やはり本発明の (I-1) 成分を併用するのがより好ましい。(I-2) 成分および/または (I-3) 成分と併用される上記のエステル系基油としては、例えば、ジトリデシルグルタレート、ジ-2-エチルヘキシルアジペート、ジイソデシルアジペート、ジトリデシルアジペート、ジ-3-エチルヘキシルセバケートなどに代表されるジエステル油；トリメチロールプロパントリカブリレート、トリメチロールプロパントリペラルゴネット、ペンタエリスリトールテトラ(2-エチルヘキサノエート)、ペンタエリスリトールテトラペラルゴネットなど*

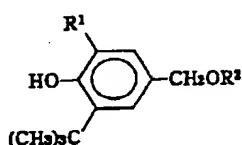
10

*に代表されるポリオールエステル油；およびこれらの中から選ばれる2種以上のエステル系基油の混合物などが挙げられる。またエーテル系基油としては、例えば、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレンオキシプロピレングリコール、ポリオキシブチレングリコールなどに代表されるポリグリコール油；これらポリグリコール油のモノアルキルエーテル化物やジアルキルエーテル化物；ジフェニルエーテル、ポリフェニレンエーテル、およびこれらの中から選ばれる2種以上のエーテル系基油の混合物などが挙げられる。

【0009】本発明の [II] 成分は、下記の一般式

(1) で表される 2-tert-ブチル-4-アルキルオキシメチル-6-アルキルフェノールである。

【化3】



上式中、R¹ は炭素数 1~4 の直鎖状または分枝状のアルキル基を、R² は炭素数 1~24 の、直鎖状または分枝状の、アルキル基またはアルケニル基をそれぞれ示している。R¹ の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基などが挙げられるが、合成が容易である点から、メチル基または tert-ブチル基であることが好ましい。R² がアルキル基である場合の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基などのプロピル基；n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基などのブチル基；直鎖または分枝のベンチル基；直鎖または分枝のヘキシル基；直鎖または分枝のヘプチル基；直鎖または分枝のオクチル基；直鎖または分枝のノニル基；直鎖または分枝のデシル基；直鎖または分枝のウンデシル基；直鎖または分枝のドデシル基；直鎖または分枝のトリデシル基；直鎖または分枝のテトラデシル基；直鎖または分枝のペンタデシル基；直鎖または分枝のヘキサデシル基；直鎖または分枝のヘプタデシル基；直鎖または分枝のオクタデシル基；直鎖または分枝のノナデシル基；直鎖または分枝のイコシル基；直鎖または分枝のヘンイコシル基；直鎖または分枝のドコシル基；直鎖または分枝のトリコシル基；直鎖または分枝のテトラコシル基が挙げられる。R² がアルケニル基である場合の具体例としては、ビニル基、プロペニル基、イソプロペニル基、直鎖または分枝のブテニル基、直鎖または分枝のペンテニル基、直鎖または分枝のヘキセニル基、直鎖または分枝のヘプテニル基、直鎖または分枝のオクテニル基、直鎖

30

または分枝のノネニル基、直鎖または分枝のデセニル基、直鎖または分枝のウンデセニル基、直鎖または分枝のドセニル基、直鎖または分枝のトリデセニル基、直鎖または分枝のペンタデセニル基、直鎖または分枝のヘキサデセニル基、直鎖または分枝のヘプタデセニル基、直鎖または分枝のオクタデセニル基、直鎖または分枝のオクタデカジエニル基、直鎖または分枝のノナデセニル基、直鎖または分枝のイコセニル基、直鎖または分枝のヘンイコセニル基、直鎖または分枝のドコセニル基、直鎖または分枝のトリコセニル基、直鎖または分枝のテトラコセニル基などが挙げられる。本発明の潤滑油組成物を高温条件下で長時間使用した時におこる [II] 成分の飛散、蒸発が僅少である点で、上記一般式 (1) における R² の炭素数は 2 以上であることが好ましい。そして、[I] 成分に対する溶解性を考慮すると、上記一般式 (1) における R² は、炭素数 4~18 のアルキル基、例えば、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、直鎖または分枝のベンチル基、直鎖または分枝のヘキシル基、直鎖または分枝のオクチル基、直鎖または分枝のノニル基、直鎖または分枝のデシル基、直鎖または分枝のウンデシル基、直鎖または分枝のドデシル基、直鎖または分枝のトリデシル基、直鎖または分枝のテトラデシル基、直鎖または分枝のペンタデシル基、直鎖または分枝のヘキサデシル基、直鎖または分枝のヘプタデシル基、直鎖または分枝のオクタデシル基などのアルキル基であることがより好ましく、これらの中でも炭素数 6~12 の直鎖状または分枝状アルキル基であることがより一層好ましく、

40

(1)

11

さらにいえば炭素数6～12の分枝状アルキル基であることが特に好ましい。最も好ましいR²は2-エチルヘキシル基などの炭素数8の分枝状アルキル基である。好ましい[II]成分は、上記一般式(1)において、R¹がメチル基またはtert-ブチル基であり、R²が炭素数6～12の直鎖状または分枝状アルキル基であるものであり、特にR¹がメチル基またはtert-ブチル基で、R²が炭素数6～12の分枝状アルキル基であるものが好ましい。当然のことではあるが、本発明では一般式(1)に含まれる化合物の1種又は2種以上を

ル、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-n-ウンデシルオキシメチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-イソウンデシルオキシメチルフェノール、
2, 6-ジ-tert-ブチル-4-n-ドデシルオキシメチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-イソドデシルオキシメチルフェノール、およびこれらの混合物などが挙げられる。本発明の【II】成分である2-tert-ブチル-4-アルキルオキシメチル-6-アルキルフェノールの製造方法は任意であり、特にその製造方法によって限定されるものではない。参考までに好ましい一例を示すと、2-tert-ブチル-4-アルキルオキシメチル-6-アルキルフェノールは、以下に示す3段階で得ることができる。まず、2-tert-ブチル-6-アルキルフェノールとジメチルアミンおよびホルムアルdehyドを反応させることにより、2-tert-ブチル-4-ジメチルアミノメチル-6-アルキルフェノールを得る。次にこの生成物と無水酢酸を反応させることによりジメチルアミノ基をアセトキシル基と交換し、3-tert-ブチル-4-ヒドロキシリ-5-アルキルベンジルアセテートを得る。次にこの生成物と脂肪族アルコールとを強酸性触媒存在下で反応させることによりアセトキシル基をアルコキシル基に変換して2-tert-ブチル-4-アルキルオキシメチル-6-アルキルフェノールを得ることができる。ここでいう脂肪族アルコールとしては炭素数1から24の脂肪族アルコール、好ましくは炭素数4～18の脂肪族アルコール、さらに好ましくは炭素数6～12の分枝状脂肪族アルコール、最も好ましくは2-エチルヘキシルアルコールを挙げることができる。またここでいう強酸性触媒としては過塩素酸、トリフェニル酢酸、硫酸などを挙げることができるが、この中でも過塩素酸が好ましい。

【0010】本発明の潤滑油組成物における【II】成分の配合量は、潤滑油基油100重量部に対して、下限値は0.1重量部、好ましくは0.2重量部であり、一方、上限値は5重量部、好ましくは3重量部である。

【II】成分の配合量が、潤滑油基油100重量部に対して0.1重量部未満の場合は、【II】成分の配合による酸化安定性向上効果が十分でなく、一方、上限値が潤滑油基油100重量部に対して5重量部を超える場合は、配合量に見合うだけの酸化安定性向上効果が得られず経済的に不利であるため、それぞれ好ましくない。

【0011】本発明の潤滑油組成物は、そのままでも酸化防止性およびスラッジ生成防止性の持続効果に優れたものであるが、その各種性能をさらに高める目的で、公知の潤滑油添加剤を単独で、または数種類組み合わせた形で使用することができる。これらの公知の添加剤としては、具体的には例えば、フェノール系、アミン系、硫黄系、ジチオリン酸亜鉛系、フェノチアジン系などの酸化防止剤；アルケニルコハク酸、アルケニルコハク酸エステル、多価アルコールエステル、石油スルフォネー

ト、ジノニルナフタレンスルフォネートなどの錆止め剤；リン酸エステル、硫化油脂、サルファイド、ジチオリン酸亜鉛などの摩耗防止剤、極圧剤；脂肪族アルコール、脂肪酸、脂肪族アミン、脂肪族アミン塩、脂肪酸アミドなどの摩擦低減剤；アルカリ土類金属スルフォネート、アルカリ土類金属フェネート、アルカリ土類金属サリチレート、アルカリ土類金属ホスフォネートなどの金属系清浄剤；こはく酸イミド、こはく酸エステル、ベンジルアミンなどの無灰分散剤；チアシアゾール、ゼンソトリニアゾール、ベンゾチアゾールまたはこれらの誘導体などの金属不活性化剤；メチルシリコーン、フルオロシリコーンなどの消泡剤；ポリメタクリレート、ポリイソブチレン、オレフィンコポリマー、ポリスチレンなどの粘度指数向上剤、流動点降下剤などが挙げらる。これらの添加剤の添加量は任意であるが、通常、潤滑油基油100重量部に対し、消泡剤の配合量は0.0005～1重量部、粘度指数向上剤の配合量は1～30重量部、金属不活性化剤の配合量は0.005～1重量部、その他の添加剤の配合量は、それぞれ0.1～1.5重量部である。本発明の潤滑油組成物は、特にターピン油として好適に用いられるものであるが、その他、ガソリンエンジン油やディーゼルエンジン油などのエンジン油；自動車用ギヤ油（自動変速機油、手動変速機油、デファレンシャル油）や工業用ギヤ油などのギヤ油；油圧作動油；圧縮機油；冷凍機油；切削油、塑性加工油（圧延油、プレス油、鍛造油、絞り加工油、引き抜き油、打ち抜き油など）、熱処理油、放電加工油などの金属加工油；滑り案内面油；軸受油；錆止め油；熱媒体油などの各種潤滑油においても、好ましく用いられるものである。

【0012】

【実施例】以下、本発明の内容を実施例および比較例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。

合成例1

まず、2-tert-ブチル-6-メチルフェノールとジメチルアミンおよびホルムアルデヒドを接触させることにより、2-tert-ブチル-4-ジメチルアミノメチル-6-メチルフェノールを得た。次にこの生成物と無水酢酸を接触させることにより、ジメチルアミノメチル基をアセトキシル基と交換されることにより、3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルベンジルアセテートを得て、これと2-エチルヘキシルアルコールとを過塩素酸存在下で接触させることにより、アセトキシル基をアルコキシル基に変換し、2-tert-ブチル-4-(2-エチルヘキシル)オキシメチル-6-メチルフェノール(E)を得た。

合成例2

2-tert-ブチル-6-メチルフェノールの替わりに2,6-ジ-tert-ブチルフェノールを使用した以外は合成例1と同様に合成を行い、2,6-ジ-tert-

r t - ブチル-4-(2-エチルヘキシル)オキシメチルフェノール(F)を得た。

合成例3

2-エチルヘキシルアルコールの替わりにn-ヘキシルアルコールを使用した以外は合成例1と同様に合成を行い、2-tert-ブチル-4-ヘキシルオキシメチル-6-メチルフェノール(G)を得た。

合成例4

2-エチルヘキシルアルコールの替わりにn-ブチルアルコールを使用した以外は合成例1と同様に合成を行い、2-tert-ブチル-4-ブチルオキシメチル-6-メチルフェノール(H)を得た。

合成例5

2-エチルヘキシルアルコールの替わりにエチルアルコールを使用した以外は合成例1と同様に合成を行い、2-tert-ブチル-4-エチルオキシメチル-6-メチルフェノール(I)を得た。

合成例6

2-エチルヘキシルアルコールの替わりにメチルアルコールを使用した以外は合成例1と同様に合成を行い、2-tert-ブチル-4-メチルオキシメチル-6-メチルフェノール(J)を得た。

実施例1～15および比較例1～3

下記に示す各成分を使用して各種の潤滑油組成物を調製した。

[I] 成分

A : 40℃における動粘度が3.2mm²/s、全芳香族含有量が2.5質量%の溶剤精製パラフィン系鉱油

B : 40℃における動粘度が3.2mm²/s、全芳香族含有量が5質量%の水素化分解精製パラフィン系鉱油

C : 40℃における動粘度が3.1mm²/s、数平均分子量が4.80の1-デセンオリゴマー水素化物

D : 40℃における動粘度が3.2mm²/s、炭素数12～18のアルキル基を1個有するモノアルキルベンゼン混合物

[II] 成分

E : 2-tert-ブチル-4-(2-エチルヘキシル)オキシメチル-6-メチルフェノール

F : 2,6-ジ-tert-ブチル-4-(2-エチルヘキシル)オキシメチルフェノール

G : 2-tert-ブチル-4-ヘキシルオキシメチル-6-メチルフェノール

H : 2-tert-ブチル-4-ブチルオキシメチル-6-メチルフェノール

I : 2-tert-ブチル-4-エチルオキシメチル-6-メチルフェノール

J : 2-tert-ブチル-4-メチルオキシメチル-6-メチルフェノール

その他の酸化防止剤

K : 2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール

15

L: (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸エステル
 調製された各潤滑油組成物について、J I S K 2514 3. 1 (1993年) で規定された潤滑油酸化安定度試験(酸化安定度試験I)並びにJ I S K 2514 3. 3 (1993年) で規定された回転ボンベ式酸化安定度試験(酸化安定度試験II)を行い、試験開始時から終点に至るまでの時間を測定した。酸化安定度試験*

	基油 (重量部)	添加剤 (重量部)	酸化安定度試験I	酸化安定度試験II
			(時間)	(分)
実施例1	A(100)	E(1)	168	207
実施例2	B(100)	E(1)	216	579
実施例3	B(100)	E(2)	264	695
実施例4	C(100)	E(1)	264	643
実施例5	D(100)	E(1)	216	562
実施例6	C(50)+D(50)	E(1)	240	602
実施例7	A(100)	F(1)	192	198
実施例8	B(100)	F(1)	240	427
実施例9	C(100)	F(1)	288	512
実施例10	D(100)	F(1)	240	407
実施例11	B(50)+C(50)	F(1)	264	460
実施例12	B(100)	G(1)	192	565
実施例13	B(100)	H(1)	192	510
実施例14	B(100)	I(1)	168	430
実施例15	B(100)	J(1)	168	380
比較例1	A(100)	—	24	50
比較例2	A(100)	K(1)	144	185
比較例3	A(100)	L(1)	168	160

【0014】表1に示す結果から明らかなように、[I] 成分である2-tert-ブチル-4-アルキルオキシメチル-6-アルキルフェノールE～Jを含有する本発明の潤滑油組成物は、いずれも非常に優れた酸化安定性を示している。これに対して、酸化防止剤を含まない比較例1はいずれの酸化安定度試験においても酸化安定性が本発明のそれに比較して著しく低い。また従来の酸化防止剤Kを含有する比較例2の潤滑油組成物は、い※

* IおよびIIは、共に試験温度を150°Cとして、酸化安定度試験Iでは空気吹き込み条件下で試験を行い、酸化安定度試験IIでは純酸素を6.3kgf/cm²に加圧封入して行った。なお、酸化安定度試験Iでは試料油の全酸値が2mg KOH/gになった時点を終点とした。各潤滑油組成物の組成及び試験結果を表1に示す。

【0013】

	酸化安定度試験I (時間)	酸化安定度試験II (分)
実施例1	168	207
実施例2	216	579
実施例3	264	695
実施例4	264	643
実施例5	216	562
実施例6	240	602
実施例7	192	198
実施例8	240	427
実施例9	288	512
実施例10	240	407
実施例11	264	460
実施例12	192	565
実施例13	192	510
実施例14	168	430
実施例15	168	380
比較例1	24	50
比較例2	144	185
比較例3	168	160

※いずれの酸化安定度試験においても酸化安定性が本発明のそれに比較して低く、特に酸化安定度試験Iの結果より、比較例2の潤滑油組成物は高温・長時間の使用には耐えられないことがわかる。また酸化防止剤Lを含有する比較例3の潤滑油組成物は、酸化安定度試験Iの結果は実施例の結果と同等であるものの、酸化安定度試験IIにおける酸化安定性が本発明のそれに比較して著しく低い。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. 6

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C10M 129:16)

C10N 30:08

30:10

40:02

40:04

40:08

40:12

40:20

40:22

40:24

40:25

40:30

(72)発明者 吉田 俊男
横浜市中区千鳥町8番地 日本石油株式会
社中央技術研究所内